

30.9.2004

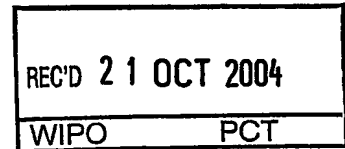
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月 2日
Date of Application:

出願番号 特願2003-344002
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-344002]



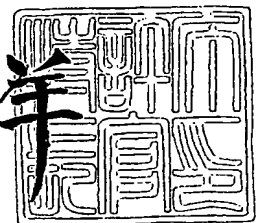
出願人 三菱瓦斯化学株式会社
Applicant(s): 東洋紡績株式会社
水島アロマ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2002-225
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 51/255
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社
 水島工場内
 【氏名】 藤田 英明
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社
 水島工場内
 【氏名】 町田 博
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社
 水島工場内
 【氏名】 並木 伸夫
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社
 水島工場内
 【氏名】 和栗 快生
【特許出願人】
 【識別番号】 000004466
 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 592162324
 【氏名又は名称】 水島アロマ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100117891
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 永井 隆
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 025737
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0102335

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

p-アルキルベンゼンを酢酸溶媒中で液相酸化して得られた、粗テレフタル酸結晶が酢酸溶媒に分散されたスラリーを、連続的に水を分散媒としたスラリーに母液置換した後、接触水素化処理を行う高純度テレフタル酸の製造方法であって、母液置換を、中心軸の回転によって旋回流を生じさせる攪拌翼を鉛直方向に複数個有する塔に、上部から該酢酸溶媒スラリーを導入しテレフタル酸結晶の沈降によって塔内に結晶の堆積層を形成し、且つ底部からは塔内に水の上昇流を形成するに足る置換水を供給しつつ塔内に堆積しているテレフタル酸結晶を置換水と共に抜き出し、酢酸スラリー供給口よりも上部から酢酸を取り出すことにより行うことを特徴とする高純度テレフタル酸の製造方法。

【請求項 2】

塔内に形成される堆積層中の固形物の平均濃度が 15 容量%以上、50 容量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の高純度テレフタル酸の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度テレフタル酸の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は高純度テレフタル酸の製造方法に関し、詳しくは液相酸化反応によって得られた粗テレフタル酸結晶の酢酸溶媒スラリーの母液を水に置換する母液置換法に関する。

【背景技術】

【0002】

テレフタル酸は *p*-キシレンを代表とする *p*-アルキルベンゼン等の *p*-フェニレン化合物の液相酸化反応により製造されるが、通常は酢酸を溶媒としてコバルト、マンガン等の触媒を使用し、またはこれに臭素化合物、アセトアルデヒドのような促進剤を加えた触媒が用いられる。しかし、この反応生成物には4-カルボキシベンズアルデヒド(4CBA)やパラトルイル酸や種々の着色性不純物を含むため、高純度のテレフタル酸を得るにはかなりの高度の精製技術が必要である。

【0003】

液相酸化反応で得られた粗テレフタル酸を精製する方法としては、粗テレフタル酸を水溶媒にて高温、高圧下で溶解し接触水素化处理、酸化処理、再結晶処理、あるいはテレフタル酸結晶が一部溶解したスラリー状態での高温浸漬処理等の種々の方法が知られている。特に粗テレフタル酸を水に溶解して高温・高圧下、第VIII族貴金属触媒を用いて接触水素化处理工程を行う方法は、高純度テレフタル酸の製造の大規模な商業的プロセスとして数十年の歴史を有している。

【0004】

しかしながら、この接触水素化处理工程を行う方法では、プロセスフローが長いことが大きな問題点の一つに挙げられる。すなわち該プロセスでは、触媒回収や溶媒回収などの複雑なしかも煩わしいユニットを除いた主要なプロセスフローだけを列挙してみても、1ないしは2段以上の酸化反応器、数個の粗製系逐次的晶析器、粗製系分離機、粗製系乾燥機、再溶解槽、接触水素化反応器、数個の精製系逐次的晶析器、精製系分離機、精製系乾燥機と連なっている。

【0005】

このようにプロセスフローが長くなる大きな要因に、酸化によって粗テレフタル酸を製造する反応の溶媒が酢酸であり、接触水素化处理によって精製する反応の溶媒が水である点が挙げられる。このような母液置換を行うには、酸化で生成した粗テレフタル酸を一旦酢酸溶媒から完全に分離し、次に水溶媒で再溶解しなければならない。もし粗テレフタル酸と酢酸の分離が不完全で、粗テレフタル酸に酢酸が付着したまま接触水素化处理工程に供給されると、酢酸自体は接触水素化处理によって化学的变化を受けることは殆ど無いので、粗テレフタル酸に付着した酢酸は接触水素化处理の水溶媒に混入して系外へ排出されることになる。これは酢酸という有価物が流出することになり、また流出される酢酸は環境に対して無害化しなければならないので、その経済的な損失が大きい。

【0006】

これらの経済的な損失を抑えるために、接触水素化工程へ送る粗テレフタル酸に酢酸が付着して同伴することをほぼ完全に遮断することが必要であり、現行の商業的規模の装置では、酸化工程からの結晶を含むスラリーより母液を分離する粗製系分離機と粗製系乾燥機を組み合わせたフローが用いられている。結晶を含むスラリーから母液を分離する方法として最も一般的に用いられているのはソリッドボウル型の遠心分離機や回転式バキュームフィルターである。粗テレフタル酸結晶スラリーから母液を分離する場合もこの両者が広範に使用されている。

【0007】

ソリッドボウル型遠心分離機は、高速回転をしているバスケット中に原料の酢酸スラリーを導入し遠心力で結晶と母液を分離し、母液をバスケットに設けた堰からオーバーフローさせ、沈降した結晶はスクリーンで連続的に掻き出す方法であり、高速回転させるとい

う遠心分離機の構造上の制約から保全、保守が煩雑であることが欠点である。また粗テレフタル酸結晶は母液が付着した湿潤ケーキとして分離されるので、遠心分離工程の下流に乾燥工程を設けて粗テレフタル酸結晶に付着している酢酸を除去する必要がある。

【0008】

回転式バキュームフィルターは、濾材の回転と共にハウジングの底部に貯っている粗テレフタル酸結晶が濾材に付着して上昇・回転し、一般的には分離ケーキに洗浄液を振り掛けるリンス洗浄ポイントを通過後、結晶をケーキとして剥離するものである。この方式においては高速回転を要しないために、保全や保守は比較的容易であるが、粗テレフタル酸結晶に付着した母液を完全に除去することが難しいため、下流にドライヤーを必要とするのは遠心分離機と同様である。

【0009】

このような問題に対して、母液をより高い率で結晶から除去出来る形式の分離機を使用する方法が提案されており、可動フィルターバンドを用いた分離機を使用する方法（例えば、特許文献1参照。）や、加圧式回転濾過分離機を使用する方法（例えば、特許文献2参照。）が示されている。これらの方法では、分離した結晶を水でリンス洗浄して付着した母液（酢酸）を水に置換することで、乾燥機を必要しないプロセスとしている。しかしながら、これらの方法では乾燥機は不要になるものの、より複雑な構造の分離機を必要とするためプロセスフローの簡略化の面でさほど利点はない。

【0010】

プロセスをより簡略化するには、通常150℃から230℃の温度範囲で行われる酸化反応温度に近い温度で結晶を酢酸溶媒と分離して水とのスラリーを形成し、250℃から300℃の温度範囲で行われる接触水素化処理行程に送る方法が望ましい。このような方法によれば、乾燥機の他に粗製系の逐次的晶析器も不要になる上、結晶や液の冷却および再加熱に要するエネルギーを節約することが可能になる。さらに、高温で結晶を母液と分離することにより、母液中の不純物が結晶に析出する量を低減できるため、粗テレフタル酸結晶の品質が高くなり、精製が容易になる利点もある。

【0011】

このようなプロセスに適用可能な手段として、粗テレフタル酸を水で再結晶したスラリーを高温（165℃以上）で垂直管に通し、高温水の緩慢な上昇流に抗してテレフタル酸結晶を重力で沈降させ、付着母液を洗浄する方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。この方法はテレフタル酸結晶の水での再結晶後の分離を高温（加圧下）で行っているが、基本的には、テレフタル酸スラリーの母液を新鮮な溶媒に置換する母液置換法である。

【0012】

この母液置換法では重力を結晶の沈降に用いるので、特別の動力を必要としない点で優れており、使用される装置自体がシンプルな点も魅力的である。しかし結晶から分離除去される母液の比率（以後、これを母液置換率と称する）が低いことと、実験結果をそのまま実装置にスケールアップすることが難しいという欠陥を持っている。母液置換率の向上を計るためには高温水の上昇流を大きくすれば良いが、このためには大量の水を使用しなければならず、また上昇流を大きくすることは結晶の沈降速度が低下し、小粒径の結晶が大量に垂直管の頂部から溢流することになる。

【0013】

このような欠点を克服するために、多数の孔をもった複数の横方向の仕切り板で分割されたテレフタル酸結晶の重力沈降工程と粒子輸送工程を組み合わせた母液置換法が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。このような仕切り板は装置内流体のチャネリングまたはバックミキシングを防止して母液置換率を高めるためのものであるが、しかしスラリーを扱う重力沈降を利用した母液置換においてこのような仕切り板を設けることは、仕切り板への結晶の堆積、開口部の閉塞やバルキングが起り、運転の安定化に多大な労力を有する。

【0014】

また、横方向に仕切られた多数の棚段を設け、各棚段上を比較的ゆっくりと回転する掻き取り翼でテレフタル酸結晶を落下させる構造の置換塔が提案されており（例えば、特許文献5参照。）、該置換塔を用いて粗テレフタル酸の酢酸溶媒を水で置換した実施例で、酢酸溶媒の99.9%以上を水に置換する高水準の成績を達成している。しかしながら、このような固定された棚段とゆっくりと回転する掻き取り翼（実施例の回転速度は翼先端の周速で毎秒0.01m程度と推定される）を使用する方式では、結晶の付着成長の懸念があり、長期運転での信頼性に乏しい問題がある。

【特許文献1】特開平5-65246号公報

【特許文献2】特表平6-502653号公報

【特許文献3】特公昭33-5410号公報

【特許文献4】特開昭57-53431号公報

【特許文献5】特開平1-160942号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

以上のように液相酸化反応によって得られた粗テレフタル酸結晶の酢酸溶媒スラリーを酸化反応温度に近い高温の状態で複雑な機械的機構を持たない塔形式の装置に導入し、その塔内で結晶から酢酸溶媒を除去し水スラリーに置換することが可能になれば、プロセスフローの簡略化、エネルギー使用の節減、製品品質の向上などに大きな利点がある。しかしながら、これまでに提案されてきた母液置換法は、その母液置換率、運転の安定性、長期運転の信頼性などにおいて課題を残すものであった。

【0016】

本発明の母液置換法が解決しようとする課題の第一は、高い母液置換率を得ることである。置換率の具体的な目標値は製造プラントのおかれている種々の経済的環境によって異なり厳格な線引きはむずかしいが、少なくとも98%以上の置換率が必要であり、より好ましくは99.5%を越える水準を達成する事が望まれる。さらにこの高い置換率を長期の運転期間にわたり安定して得ることが本発明の母液置換法が解決しようとするもう一つの課題である。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者等は、これら先行する数十年にもわたる技術的発想と進歩、またそれらの技術的障害を乗り越えるべく研究の結果、中心軸の回転によって旋回流を生じさせる攪拌翼を鉛直方向に複数個有する塔内にテレフタル酸結晶の堆積層を形成し、その底部より水を供給しテレフタル酸結晶と向流接触させることにより、98%以上の高い母液置換率を長期の運転期間にわたり安定して得られることを見出し、本発明に到達した。即ち本発明は、p-アルキルベンゼンを酢酸溶媒中で液相酸化して得られた、粗テレフタル酸結晶が酢酸溶媒に分散されたスラリーを、連続的に水を分散媒としたスラリーに母液置換した後、接触水素化処理を行う高純度テレフタル酸の製造方法であって、母液置換を、中心軸の回転によって旋回流を生じさせる攪拌翼を鉛直方向に複数個有する塔に、上部から該酢酸溶媒スラリーを導入しテレフタル酸結晶の沈降によって塔内に結晶の堆積層を形成し、且つ底部からは塔内に水の上昇流を形成するに足る置換水を供給しつつ塔内に堆積しているテレフタル酸結晶を置換水と共に抜き出し、酢酸スラリー供給口よりも上部から酢酸を取り出すことにより行うことを特徴とする高純度テレフタル酸の製造方法である。

【発明の効果】

【0018】

本発明の高純度テレフタル酸製造法においては、旋回流を生じさせる攪拌翼を複数個有する置換塔を使用して液相酸化反応によって得られた粗テレフタル酸の酢酸スラリーを連続的に水溶媒スラリーに母液置換させることで、固液分離機とドライヤーが不要となりプロセスフローが短縮され建設費が著しく削減される。また該母液置換塔は、高温、高圧での運転が容易であるので、結晶や液の冷却および再加熱に要するエネルギーが節約される

とともに、粗テレフタル酸中の不純物を低減出来るために精製が容易になる。さらに本発明の置換塔方式は、高い母液置換率が長期間安定して得られ運転操作が容易である。従って本発明により商業的に極めて有利な高純度テレフタル酸の製造を行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明において、母液置換に供する、粗テレフタル酸結晶が酢酸溶媒に分散されたスラリー（以下、酢酸溶媒スラリーと称することがある。）は、p-アルキルベンゼン等のp-フェニレン化合物、代表的にはパラキシレンを酢酸溶媒中で酸化することで得られ、該酸化反応には、通常はコバルト、マンガン等の重金属塩触媒、又はこれに臭素化合物、或はアセトアルデヒドのような促進剤を加えた触媒が用いられる。溶媒には3～20%程度の水分を含有した酢酸を用いる。酸化剤としては、分子状酸素、通常は空気または酸素が用いられ、一般に温度140～230℃、圧力0.5～3MPaで、1ないしは2段以上で反応が行われる。

【0020】

液相酸化工程で得られたスラリー状の反応流出物（酢酸溶媒スラリー）中にはテレフタル酸結晶以外に4CBA、パラトルイル酸、触媒その他種々の不純物を含有している。従来のプロセスでは、この反応流出物を1または2段以上にわたる粗製系逐次的晶析槽に導き、逐次圧力を降下させながら冷却して母液に溶解していたテレフタル酸を更に結晶化させ、大気圧に近い圧力まで下げた後、分離機に送られる。この晶析の過程で母液中に溶解していた不純物がテレフタル酸と共に析出し、温度が低くなるほどテレフタル酸結晶中の不純物濃度が上昇する。

【0021】

一方、本発明のプロセスでは、晶析槽で温度を下げる工程を経ることなく、反応流出物の酢酸溶媒スラリーを直接または同伴ガスを除去する脱気槽を経てから母液置換塔に供給することができ、置換塔に供給するスラリー温度が高いほど、置換塔内での結晶の沈降速度が大きくなり塔断面積あたりの処理量を大きくすることが可能になり、テレフタル酸結晶中の不純物濃度を低減出来る。置換塔への反応流出物の供給温度は、酸化反応温度に近い温度であるのが好ましく、具体的には反応温度との温度差が上下50℃の範囲内であるのが好ましい。場合によっては反応流出物を加熱してから置換塔に供給することも可能であるが、溶媒の蒸発を防ぐために置換塔をより高い圧力で運転する必要がある、過剰に加熱するのは好ましくない。

【0022】

置換塔の上部から供給された粗テレフタル酸結晶は重力により塔内を沈降し塔底部から水を分散媒としたスラリー（以下、水スラリーと称することがある。）として抜き出される。塔底部から抜き出す結晶量を調節することで置換塔内に結晶の堆積層を形成させることが出来る。塔底部から抜き出される粗テレフタル酸の水スラリーは、何等の追加的な処理を加えることなく既に公知である種々の精製手法、一般的には水スラリーを高温・高圧下で溶解し、第VIII族貴金属触媒を使って接触水素化処理工程を経て高純度テレフタル酸を製造する工程に送ることができる。

【0023】

酢酸溶媒を置換する水は置換塔の塔底部より供給する。この置換水は、堆積層内部と堆積層拔出部の2系統で供給しても良い。置換水の温度は、塔上部から供給される酢酸溶媒スラリーと同温か100℃以内の低い温度とするのが好ましい。置換水の量は、粗テレフタル酸の水スラリーとして抜き出される量よりも多くして置換塔内に水の上昇流を形成させ、沈降してくる結晶と向流接触させる様に調節する。この水の上昇流の速度（上昇線速度）が大きいほど、酢酸溶媒の置換率が向上するが、堆積層部分の空塔基準の上昇線速度がおおよそ毎時3mを越えると逆に置換率が低下する場合がある。また、水の上昇流は供給された酢酸溶媒と混合して酢酸溶媒スラリー供給口よりも上部にあるオーバーフロー口から排出されるため、水の上昇線速度が大きいほど酢酸溶媒中の水濃度の上昇を引き起こし、酢酸溶媒からの水の除去に要するエネルギーの増大をもたらす。従って、上昇線速度

の下限は 0 を越えた値、つまり実質的に上昇流が形成されれば良く、その上限はおおよそ毎時 3 m である。

【0024】

本発明を実施する上での重要な要件である置換塔の構造およびその操作条件について以下に述べる。本発明において母液を置換する方法の概要は、中心軸の回転によって旋回流を生じさせる攪拌翼を鉛直方向に複数個有する塔内にテレフタル酸結晶の堆積層を形成させ、複数個の攪拌翼の回転によって堆積層内に水平方向の旋回流を多層状に形成させつつ、結晶を重力によって徐々に沈降させながら、塔底より供給される置換水と向流で接触させて、母液の置換を行うものである。

【0025】

置換塔本体の形状は円筒形であるのが好ましい。水平断面において角を有する形状では攪拌によって生じる旋回流が不均一になり十分な置換率を得ることが困難になる。また、温度を維持するために高い圧力で運転する点からも円筒形が好ましい。なお、図 2 に示されるように攪拌翼を設置する位置に絞りを入れて径を部分的に細くするような形状としても良い。塔頂および塔底の形状は、特に限定されない。平板または半楕円の皿形構造にするのが一般的である。

【0026】

円筒形の置換塔には中心軸を設け、この中心軸に鉛直方向に複数個の攪拌翼を設置する。攪拌翼は置換塔内に形成させる粗テレフタル酸結晶の堆積層を攪拌する位置に取り付ける。

【0027】

本発明における攪拌の働きは、堆積層内に旋回流を生じさせ、これによって堆積層内に生じる偏流（チャネリング）を分断し堆積層内の上下方向の混合を抑えること、および結晶同士が付着しブロッキングする事を防止することにある。従って攪拌翼の形状は、軸方向（上下方向）の流れよりも円周方向の流れ（旋回流）を主として生じさせるような形状が好ましい。たとえば、図 3～6 に示すような形状があげられる（これらに限定されるものではない。）。なお、図 7 に示すような傾斜パドル翼は上下方向の流れを積極的に生じさせる形状であり好ましくない。攪拌翼の径は重要な形状因子であり、塔の断面全体に及ぶ旋回流を生じさせるのに足る長さが必要である。好ましい攪拌翼径 d は、置換塔の内径 D の 0.5 倍以上 0.99 倍以下である。より好適な翼径は内径 D の 0.65 倍以上 0.99 倍以下である。なお、図 2 のような攪拌翼部分に絞りがある塔形状の場合には、絞り部分の内径 D' に対して上記比率の翼径とする。

【0028】

所望の母液置換率を得るのに必要な攪拌翼の個数は、塔断面積あたりの結晶処理量や水の上昇線速度によっても左右されるが、概ね 98% 以上の置換率を得るには 3 個以上、99.5% 以上の置換率を得るには 6 個以上の攪拌翼が必要である。

【0029】

攪拌翼の取り付け間隔は、小さ過ぎる場合には上下の攪拌翼によって生じる流れが干渉または混合して置換性能の低下をもたらす。一方、間隔を必要以上に長くしても攪拌翼一個あたりの置換性能は向上せず、塔全体の長さが大きくなる為好ましくない。好ましい攪拌翼の取り付け間隔は置換塔の内径によって左右され、置換塔の内径 D が 1 m 未満の場合には攪拌翼間隔 L は内径 D の 0.3 倍以上 3 倍未満とし、置換塔の内径 D が 1 m 以上の場合には間隔 L は内径 D の 0.1 倍以上 1 倍未満とするのが良い。

【0030】

攪拌の回転速度も置換性能に影響を与える要因である。攪拌速度が遅い場合には、チャネリングを防ぐ旋回流の効果が低下し置換率が悪くなり、攪拌翼への結晶付着を起こす危険性も生じる。攪拌速度が大きすぎる場合は、堆積層内上下方向の混合が強くなりやはり置換率は低下する。好ましい回転速度の範囲は、塔径を D （単位：m）、攪拌翼先端での周速度を v （単位：m/秒）として次の式の範囲に入るようにする。なお、図 2 のような攪拌翼部分に絞りがある塔形状の場合には、絞り部分の内径 D' を D として用いる。

$$0.15 < v^2 / D < 8$$

さらに好ましくは次の範囲に入るようにする。

$$0.2 < v^2 / D < 4$$

【0031】

攪拌による作用、結晶の供給量と抜き出し量の割合、および置換水の供給量によって結晶堆積層のスラリー濃度（堆積層中の固形物濃度（容量基準））が変化する。本発明の置換方法では、堆積層のスラリー濃度が低下すると置換率の低下をもたらす。堆積層スラリー濃度が低下すると堆積層内の液層の比率が高くなり液の対流混合が生じやすくなる為と考えられる。一方、スラリー濃度が過大になると結晶のブロッキングやスラリー抜き出し口での閉塞が起きやすくなり、安定した運転が困難になる。好ましいスラリー濃度は、容量基準の固形物の平均濃度で15%以上50%以下、より好適には18%以上45%以下である。堆積層のスラリー濃度は、結晶の供給量と抜き出し量の割合および置換水の供給量を調整することで調節可能である。

【実施例】

【0032】

次に実施例によって本発明を更に具体的に説明する。ただし本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

なお、以下の実施例において置換率は以下の式で計算される。

$$\text{置換率, \%} = \{1 - (\text{抜き出しスラリーの酢酸流量}) / (\text{供給スラリーの酢酸流量})\} \times 100$$

【0033】

<実施例1>

図1に示す装置を用いて液相酸化反応によって得られた原料スラリーである粗テレフタル酸結晶の酢酸溶媒スラリーの母液を水で置換する実験を行った。図1において、原料スラリー貯槽1から原料スラリー供給ポンプ2によって原料スラリー導入管3を通して、母液置換塔4の上部に原料スラリーが供給される。母液置換塔4は内径Dが36mmのチタン製円筒であり、モーター5に接続された攪拌軸6を有している。攪拌軸6の原料スラリー供給口より下方の部分には、50mm間隔で計15個の攪拌翼7が取り付けられている。攪拌翼は、図3に示す形状のものを使用した。攪拌翼の径dは32mmで、塔内径Dの約0.9倍である。母液置換塔4の塔頂部には母液排出管9がある。母液置換塔の底部には、置換水の供給管10と置換スラリーの抜き出し管11が連結されている。置換水はポンプ12によって母液置換塔4に供給される。なお、図1には記していないが、流路3、10、11にはそれぞれ流量計と流量を調節する弁が設けられている。また、流路9には塔内の圧力を調節するための弁が設けられている。

図1において先ず水供給ポンプ12を駆動し、系内に90℃の水を張り込んだ。母液排出管9から水がオーバーフローし始めたところで、塔内の水の上昇線速度が毎時0.5mとなるように水の供給量を調節した。モーター5を作動させて軸6および攪拌翼7を毎分120回転の速度で回転させた。攪拌翼先端の周速度は毎秒0.20m ($v^2 / D = 1.1 \text{ m} / (\text{秒})^2$) である。

次に原料スラリー供給ポンプ2を作動して、原料スラリー導入管3を経由して160℃の原料スラリーを8.3kg/hの流量で供給した。原料スラリーには商業的規模で製造されたテレフタル酸の酢酸溶媒スラリーを用いた。該原料スラリーはパラキシレンを酸化反応触媒としてコバルト、マンガン、臭素化合物を用い、反応温度190℃で含水酢酸溶媒中に空気を吹き込んで酸化した反応生成物である。原料スラリー中のテレフタル酸結晶の濃度は30重量%、結晶分を除去した母液の組成は酢酸が86%、水が14重量%であった。

粉面検出器で検知しながら堆積層の高さが最上段の攪拌翼よりも50mm上に達したら、置換水の供給量をアップして塔底からのスラリー抜き出しを開始した。堆積層の高さが所定位置になるように塔底からのスラリー抜き出し量を調節するとともに、塔内の水の上昇線速度が所定値（毎時0.5m）を維持するように置換水の供給量を調節した。系内が安定した状態になってから4時間運転を継続したのち、抜き出したスラリーのサンプルを

採取した。採取したサンプルを室温まで冷却した後、結晶を分離し母液中の酢酸濃度を測定したところ 0.11 重量%であった。これより酢酸の置換率を計算すると 99.91 重量%となった。運転終了後、塔内に保持されていたスラリーを抜き出して結晶を回収し、その重量と堆積層の高さから堆積層の平均固形物濃度を求めた。計算された堆積層固形物濃度は 34 重量%で、テレフタル酸結晶の比重（約 1.5）で換算すると 26 容量%であった。

【0034】

<実施例 2>

攪拌翼の回転数を毎分 180 回転（攪拌翼周速度毎秒 0.30 m、 $v^2/D = 2.5$ ）とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 25 容量%、酢酸置換率は 99.90 重量%であった。

【0035】

<実施例 3>

攪拌翼の回転数を毎分 40 回転（攪拌翼周速度毎秒 0.068 m、 $v^2/D = 0.13$ ）とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 27 容量%、酢酸置換率は 98.10 重量%であった。

【0036】

<実施例 4>

攪拌翼の個数を 10（攪拌翼間隔：50 mm）とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 99.61 重量%であった。

【0037】

<実施例 5>

攪拌翼の個数を 5（攪拌翼間隔：50 mm）とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 98.80 重量%であった。

【0038】

<実施例 6>

攪拌翼の個数を 19（攪拌翼間隔：25 mm）とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 99.86 重量%であった。

【0039】

<実施例 7>

攪拌翼の個数を 46（攪拌翼間隔：10 mm）とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 25 容量%、酢酸置換率は 98.60 重量%であった。

【0040】

<実施例 8>

攪拌翼を図 4 に示す形状のものに変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 99.11 重量%であった。

【0041】

<実施例 9>

攪拌翼を図 5 に示す形状のものに変え、攪拌翼の周速を毎秒 0.25 m とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 99.94 重量%であった。

【0042】

<実施例 10>

攪拌翼を図 6 に示す形状のものに変えた以外は実施例 9 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 27 容量%、酢酸置換率は 99.93 重量%であった。

【0043】

<比較例 1>

攪拌翼を図 7 に示す形状のもの（45℃傾斜パドル翼）に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 95.20 重量%であった。

【0044】

<実施例11>

攪拌翼を図8に示す形状のもの（攪拌翼径20mm（塔径の0.56倍））に変えた以外は実施例1と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は26容量%、酢酸置換率は98.22重量%であった。

【0045】

<実施例12>

攪拌翼を図9に示す形状のもの（攪拌翼径20mm（塔径の0.56倍））に変えた以外は実施例9と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は25容量%、酢酸置換率は98.30重量%であった。

【0046】

<実施例13>

置換水の供給量を4.3kg/hrとした以外は実施例9と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は31容量%、酢酸置換率は99.96重量%であった。

【0047】

<比較例2>

置換水の供給量を10.3kg/hrとした以外は実施例9と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は13容量%、酢酸置換率は97.68重量%であった。

【0048】

<実施例14>

原料スラリーの供給量を12.5kg/hrとし、置換水の供給量を6.5kg/hrとした以外は実施例9と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は27容量%、酢酸置換率は99.89重量%であった。

【0049】

<比較例3>

置換水の供給量を11.0kg/hrとした以外は実施例14と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は14容量%、酢酸置換率は97.51重量%であった。

【0050】

<実施例15>

置換水の供給量を6.0kg/hrとし、上昇線速度を1.0m/hrとした以外は実施例9と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は24容量%、酢酸置換率は99.93重量%であった。

【0051】

<実施例16>

置換水の供給量を8.0kg/hrとし、上昇線速度を3.2m/hrとした以外は実施例9と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は18容量%、酢酸置換率は98.50重量%であった。

【0052】

<実施例17>

内径Dが300mm、攪拌翼径dが270mmの置換塔を使用し、実施例1と同様の手順でテレフタル酸の酢酸スラリーを水溶媒に置換した。この時の原料供給量は520kg/hr、置換水供給量は330kg/hr、上昇線速度は0.5m/hrであった。また、攪拌翼は図5に示す形状のものであり、攪拌翼個数は10、攪拌翼間隔は150mmであった。堆積層の高さは最上段の攪拌翼よりも200mm上に維持した。攪拌翼周速度は毎秒0.64mであり、 $v^2/D=1.4$ であった。堆積層固形物濃度は26容量%、酢酸置換率は99.88重量%であった。

【0053】

<実施例18>

攪拌翼周速度を毎秒0.20m（ $v^2/D=0.14$ ）とした以外は実施例17と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は25容量%、酢酸置換率は98.90重量%であ

た。

【0054】

＜実施例 19＞

攪拌翼周速度を毎秒 $1.3 \text{ m} (\nu^2 / D = 5.6)$ とした以外は実施例 17 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 25 容量%、酢酸置換率は 99.35 重量%であった。

【0055】

＜実施例 20＞

攪拌翼周速度を毎秒 $1.9 \text{ m} (\nu^2 / D = 12)$ とした以外は実施例 17 と同様の操作を行った。堆積層固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 98.10 重量%であった。

【0056】

＜実施例 21＞

攪拌翼の数を 12 個（攪拌翼間隔：150 mm）とした以外は実施例 17 と同様の操作で、10 日間の連続運転を行った。塔底の抜き出しスラリー中の酢酸濃度から求められる酢酸置換率は、99.92～99.95% の範囲で安定していた。運転終了後、置換塔内部を点検したところ、攪拌翼や塔内壁への結晶付着はほとんど認められなかった。

【0057】

＜実施例 22＞

図 2 に示される形状の置換塔を使用し、実施例 17 と同様の手順でテレフタル酸の酢酸スラリーを水溶媒に置換した。なお置換塔の内径 D は 300 mm、絞り部の内径 D' は 200 mm、攪拌翼の形状は図 5 に示すもので、その径 d は 180 mm、攪拌翼の個数は 8 個（攪拌翼間隔：180 mm）である。堆積層の高さは最上段の攪拌翼よりも 200 mm 上に維持した。攪拌翼周速度は毎秒 0.57 m であり、 $\nu^2 / D = 1.6$ であった。堆積層固形物濃度は 28 容量%、酢酸置換率は 99.93 重量%であった。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明により得られるテレフタル酸は、布、繊維、ボトル等の製造に使用されるポリエステル原料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図 1】実施例 1～24 で使用した母液置換装置の説明図である。

【図 2】実施例 25 で使用した母液置換塔本体の説明図である。

【図 3】実施例で使用した攪拌翼の説明図である。各々の図において上側が上部から見た図で、下側が側面から見た図である。

【図 4】実施例で使用した攪拌翼の説明図である。各々の図において上側が上部から見た図で、下側が側面から見た図である。

【図 5】実施例で使用した攪拌翼の説明図である。各々の図において上側が上部から見た図で、下側が側面から見た図である。

【図 6】実施例で使用した攪拌翼の説明図である。各々の図において上側が上部から見た図で、下側が側面から見た図である。

【図 7】実施例で使用した攪拌翼の説明図である。各々の図において上側が上部から見た図で、下側が側面から見た図である。

【図 8】実施例で使用した攪拌翼の説明図である。各々の図において上側が上部から見た図で、下側が側面から見た図である。

【図 9】実施例で使用した攪拌翼の説明図である。各々の図において上側が上部から見た図で、下側が側面から見た図である。

【符号の説明】

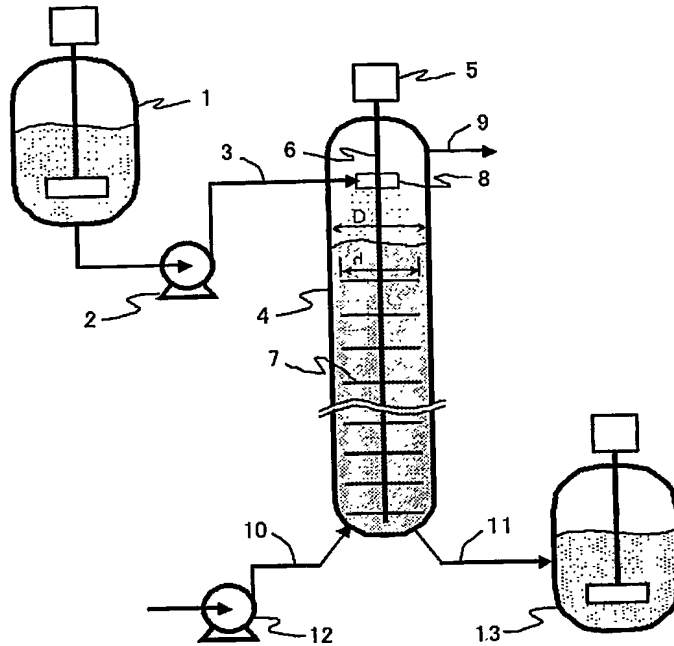
【0060】

- 1：原料スラリー貯槽
- 2：原料スラリー供給ポンプ
- 3：原料スラリー導入管

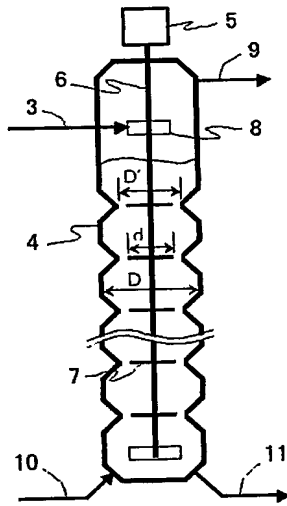
- 4 : 母液置換塔
- 5 : モーター
- 6 : 攪拌軸
- 7 : 攪拌翼
- 8 : 原料スラリー供給ノズル
- 9 : 母液排出管
- 1 0 : 置換水供給管
- 1 1 : 置換スラリー抜き出し管
- 1 2 : 置換水供給ポンプ
- 1 3 : 置換スラリー受槽

【書類名】 図面

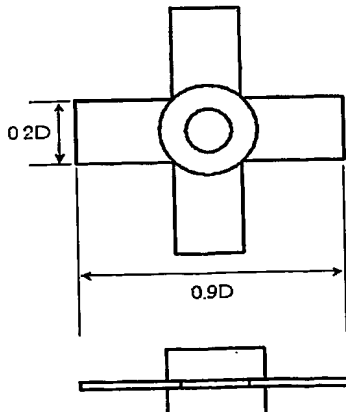
【図 1】



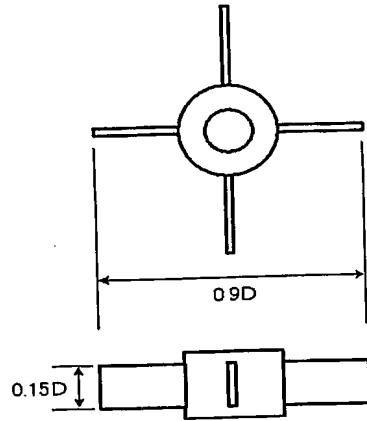
【図 2】



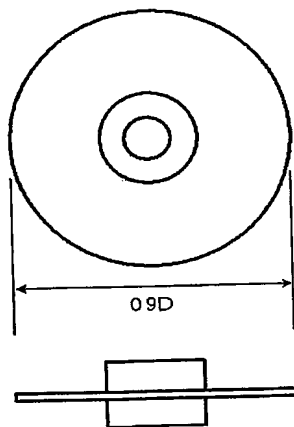
【図 3】



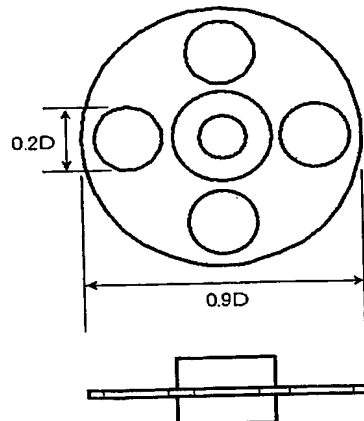
【図 4】



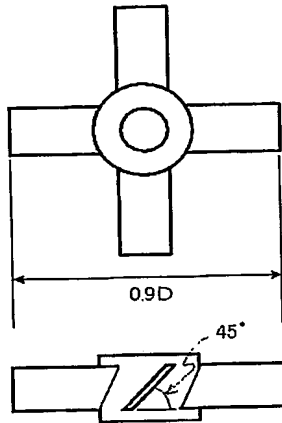
【図 5】



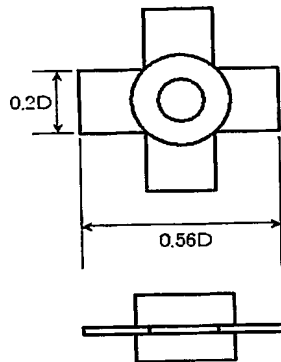
【図 6】



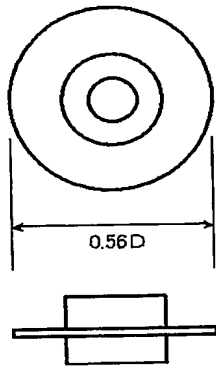
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 p-アルキルベンゼンを酢酸溶媒中で液相酸化して得られた、粗テレフタル酸結晶が酢酸溶媒に分散されたスラリーを、連続的に水を分散媒としたスラリーに母液置換した後、接触水素化処理を行う高純度テレフタル酸の製造方法において、高い母液置換率を得る。

【解決手段】 母液置換を、中心軸の回転によって旋回流を生じさせる攪拌翼を鉛直方向に複数個有する塔に、上部から該酢酸溶媒スラリーを導入しテレフタル酸結晶の沈降によって塔内に結晶の堆積層を形成し、且つ底部からは塔内に水の上昇流を形成するに足る置換水を供給しつつ塔内に堆積しているテレフタル酸結晶を置換水と共に抜き出し、酢酸スラリー供給口よりも上部から酢酸を取り出すことにより行う。

【選択図】 無

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-344002 |
| 受付番号 | 50301636680 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成15年10月 3日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月 2日

特願 2 0 0 3 - 3 4 4 0 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 4 4 0 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
新規登録
大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
東洋紡績株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 4 4 0 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 1 6 2 3 2 4]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市水島中通 2 丁目 3 番地 - 1

氏 名

水島アロマ株式会社